

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277926  
(43)Date of publication of application : 02.10.2003

51)Int.Cl. C23C 14/34  
C22C 9/00  
C22C 9/01  
C22C 9/02  
C22C 9/05  
C22C 9/10  
C22C 19/07  
C23C 14/14  
H01F 41/18

21)Application number : 2002-324566 (71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD  
22)Date of filing : 08.11.2002 (72)Inventor : KIM KEE-WON  
PARK WON-JUN  
KIM TAE-WAN  
SONG I-HUN  
PARK SANG-JIN

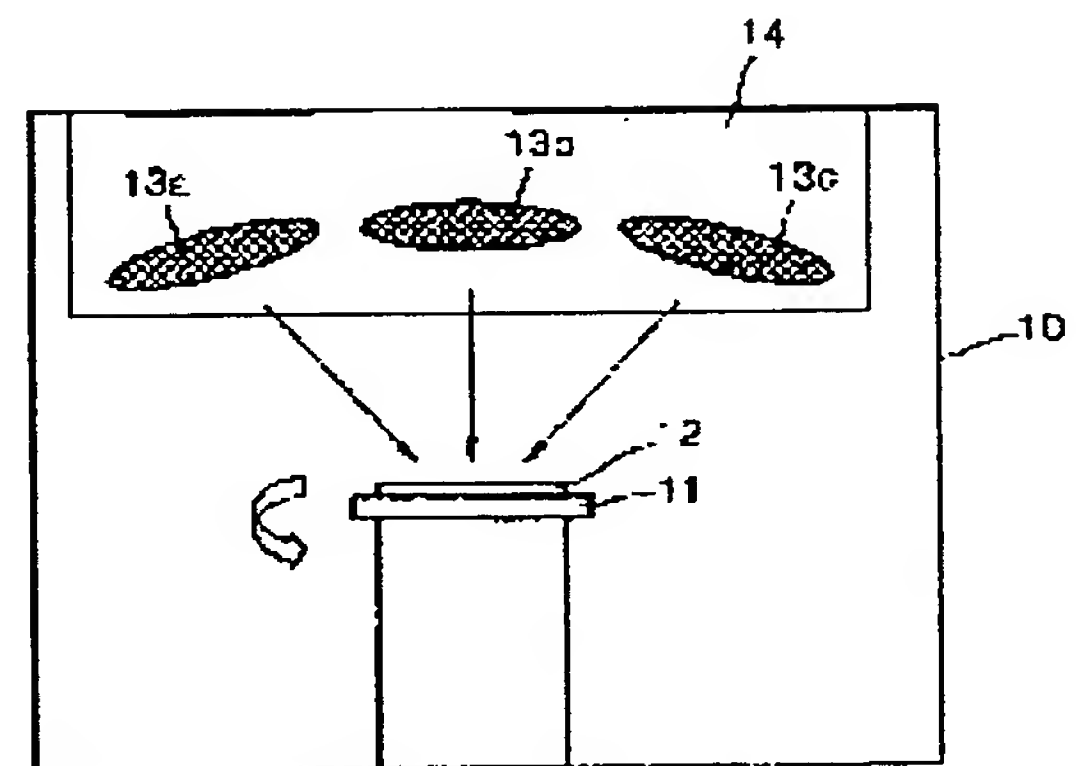
30)Priority  
Priority number : 2001 200177421 Priority date : 07.12.2001 Priority country : KR

## 54) METHOD OF VAPOR DEPOSITION OF HEUSLER ALLOY BY CO- SPUTTERING METHOD

### 57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a Heusler alloy thin film by utilizing a co-sputtering method.

SOLUTION: A thin film of a Heusler alloy having a general structural formula of  $X_2YZ$  or  $XYZ$  is produced by utilizing a vapor deposition system composed so as to contain a substrate mounted on a substrate holder in a chamber, and a target fitted to a target fitting part provided at a position separated by a prescribed distance from the substrate. In this method, each component in the Heusler alloy is fitted to the target fitting part as an independent target or as a binary alloy target, and co-sputtering is performed thereto, so that the Heusler alloy thin film is produced.



### LEGAL STATUS

Date of request for examination] 07.05.2004  
Date of sending the examiner's decision of rejection]  
Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal  
Date of final disposal for application] 01.12.2004  
Patent number]  
Date of registration]  
Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

.

.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-277926  
(P2003-277926A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)		
C 2 3 C	14/34	C 2 3 C	14/34	C	4 K 0 2 9
C 2 2 C	9/00	C 2 2 C	9/00		5 E 0 4 9
	9/01		9/01		
	9/02		9/02		
	9/05		9/05		
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号 特願2002-324566(P2002-324566)  
(22)出願日 平成14年11月8日(2002.11.8)  
(31)優先権主張番号 2001-77421  
(32)優先日 平成13年12月7日(2001.12.7)  
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 390019839  
三星電子株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416  
(72)発明者 金 起 園  
大韓民国 京畿道 龍仁市 器興邑 農書  
里 山14-1番地 三星綜合技術院内  
(72)発明者 朴 玩 溶  
大韓民国 漢城市 江南区 大峙洞 610  
番地 青実アパート 19棟 408号  
(74)代理人 100064414  
弁理士 磯野 道造

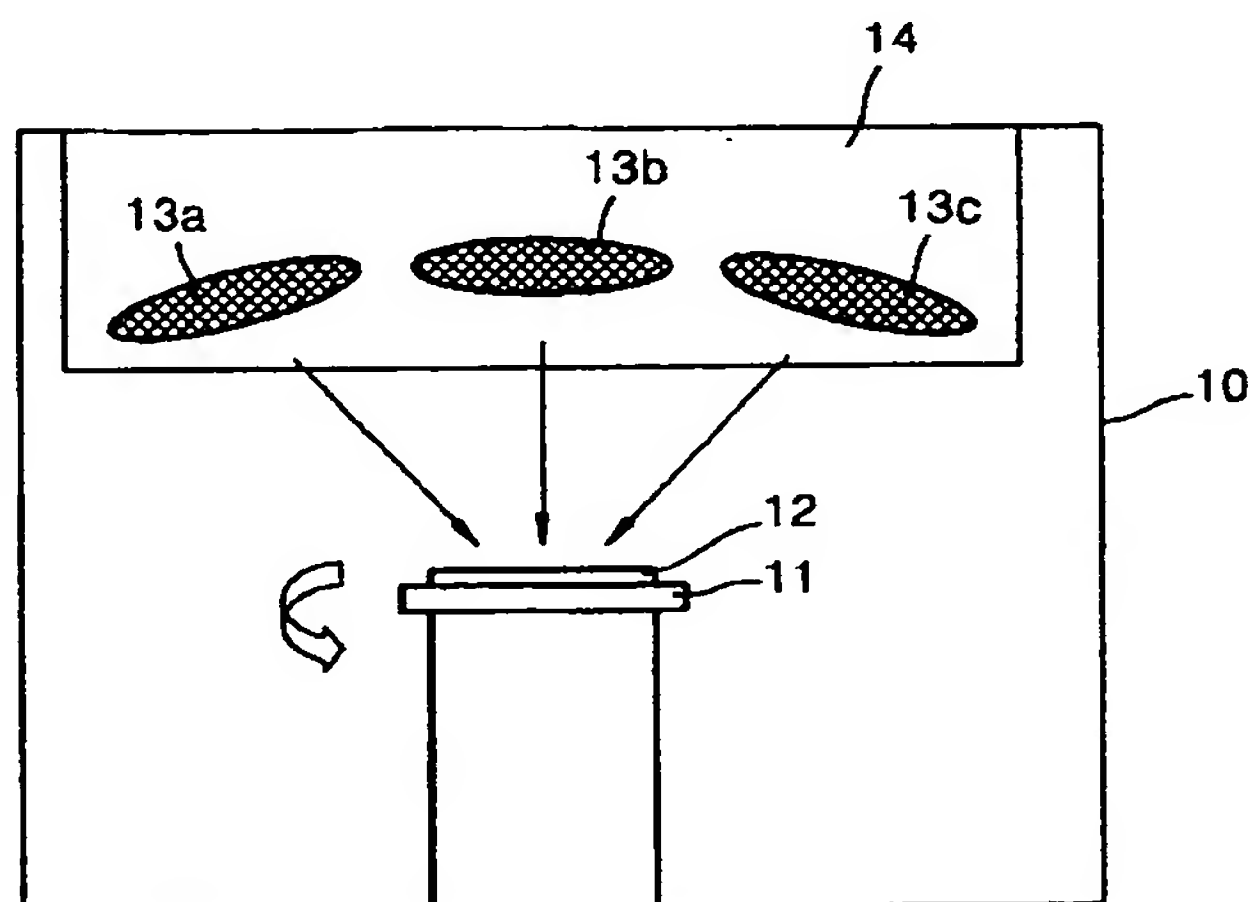
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 同時スパッタリング法によるホイスラー合金の蒸着方法

(57)【要約】

【課題】 同時パッタリング法を利用してホイスラー合金薄膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 チャンバ内の基板ホルダーに搭載された基板と、該基板から所定距離離間した位置に設けられたターゲット装着部に取り付けられたターゲットを含んで構成される蒸着装置を利用して、X2YZまたはXYZの一般構造式を持つホイスラー合金の薄膜を製造する方法において、前記ホイスラー合金の各構成成分を、各々独立的なターゲットまたは2元合金ターゲットとして前記ターゲット装着部に装着し、これに同時スパッタリングを行い、ホイスラー合金薄膜を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チャンバ内の基板ホルダーに位置した基板、及び前記基板から所定距離離隔されたターゲット装着部に位置したターゲットを含む蒸着装置を利用して、 $X_2YZ$ または $XYZ$ の一般構造式を持つホイスラー合金の薄膜を製造する方法において前記ホイスラー合金の各構成成分を各々独立的なターゲットまたは2元合金ターゲットとして前記ターゲット装着部に装着させて同時スパッタリング法により製造することを特徴とする同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記基板ホルダーの温度を $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ に維持することを特徴とする請求項1に記載の同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記チャンバ内の真空度を $10^{-2}\text{Torr}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ に維持することを特徴とする請求項1に記載の同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記基板と前記ターゲットとの離間距離は、 $5\sim 20\text{cm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記ホイスラー合金の一般構造式 $X_2YZ$ において、前記 $X$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 系の金属であり、前記 $Y$ は $\text{Mn}$ であり、前記 $Z$ は3A族または4A族物質であって、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ などの非磁性体であることを特徴とする請求項1に記載の同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項6】 前記ホイスラー合金の構造式 $XYZ$ は、 $\text{PtMnSb}$ 、 $\text{NiMnSb}$ であることを特徴とする請求項1に記載の同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホイスラー合金薄膜の蒸着方法に係り、より詳細には、同時スパッタリング法により、ホイスラー合金を構成する物質を同時に蒸着させることにより、より優れた性質を持つホイスラー合金薄膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)は、不揮発性メモリ素子の一種であり、ナノ磁性体に特有の性質であるスピン依存伝導現象による磁気抵抗効果を利用する新しい固体磁気メモリである。磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)では、電子のスピン自由度が、電子伝達現象に影響することに起因して生じる巨大磁気抵抗(GMR)効果若しくはトンネル型磁気抵抗(TMR)効果を利用している。

【0003】巨大磁気抵抗(GMR)効果とは、強磁性

体/金属非磁性体/強磁性体からなる多層構造において、非磁性体を挟んで位置する両強磁性体において、スピンの向きが同じとなる場合と、スピンの向きが逆になる場合とで、金属非磁性体の抵抗が異なる現象をいう。

【0004】トンネル型磁気抵抗(TMR)効果とは、強磁性体/絶縁体/強磁性体からなる多層構造において、絶縁体を挟んで位置する両強磁性体のスピンの向きが同じである場合は、スピンの向きが逆になる場合に比べて、電流の透過が容易となる現象を言う。

【0005】巨大磁気抵抗(GMR)効果を用いた磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の場合、磁化方向に応じた抵抗値の違いが相対的に小さいため、電圧値の違いを増幅できない。すなわち、巨大磁気抵抗(GMR)効果を用いた磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の場合、非磁性体を挟んで位置する二つの強磁性体層のスピン方向が互いに同一方向になる場合の金属非磁性体の抵抗値と、互いに反対方向になる場合の金属非磁性体の抵抗値との差が比較的小さかった。

【0006】さらに、GMRを採用するMOS形電界効果トランジスタ(MOSFET)の場合、CMR膜とセルを構成するために、MOS形電界効果トランジスタのサイズが大きくなるという問題がある。そのため、TMR膜を採用したMRAMの研究の方が盛んに行われている。

【0007】このような磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)にとって、高いMR(Magnetoresistance)比を備えた磁気抵抗素子の存在が不可欠であり、この磁気抵抗素子のMR比の大小は、磁性薄膜のスピン分極により決まることが知られている。現在知られている材料の中で、MR比が最大となるのは $\text{CoFe}$ 材料である。この $\text{CoFe}$ 材料では、MR比が約60%である。

【0008】1980年代に入り、ホイスラー合金において伝導に寄与する電子のスピン方向が片方向にのみ存在する100%スピンポラリゼーションが理論的に提唱され、これが実験的に確認された。しかしながら、このような特性をスピントロニクス素子に応用しようとする多くの研究が数多く試みられたが、ホイスラー合金を薄膜化する点に問題があった。

【0009】従来は、分子線エピタキシー装置(MBE: molecular beam epitaxy)を利用する方法や、チップをターゲット上に載置した状態でスパッタリングを行う方法により、ホイスラー合金を作製することが一般的であった。しかし、このような従来の技術によるホイスラー合金の製法には、生産性の問題や、合金組成の制御が難しいという問題があり、あまり効率的ではなかった。従来から、一般的な合金の薄膜を蒸着する際にスパッタリング法を用いることの利点は広く認められている。しかしながら、ホイスラー合金は、その壊れやすい性質のために、ホイスラー合金を

ターゲットとして製作し難いという問題点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、前記従来の技術の問題点を解決するために、ホイスラー合金の薄膜を効率的に形成させ、且つ、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)への利用が可能なホイスラー合金の薄膜製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような目的を達成するために為されたものである。すなわち、本発明に係るホイスラー合金薄膜の製造方法は、チャンバ内の基板ホルダーに位置した基板、及び前記基板から所定距離離隔されたターゲット装着部に位置したターゲットを含む蒸着装置を利用してX2YZまたはXYZの一般構造式を持つホイスラー合金の薄膜を製造する方法において、前記ホイスラー合金の各構成成分を各々独立的なターゲットまたは2元合金ターゲットとして前記ターゲット装着部に装着させて同時スパッタリング法方法により製造することを特徴とする同時スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の製造方法に関する。

【0012】本発明において、前記基板ホルダーの温度を200～500℃に維持し、前記チャンバ内の真空度を $10^{-2}$ Torr～ $10^{-3}$ Torrに維持することが望ましい。また、前記基板と前記ターゲットとの離間距離は、5～20cmであることが好ましい。

【0013】前記ホイスラー合金の一般構造式X2YZにおいて、前記XはCo、Cu系の金属であり、前記YはMnであり、前記Zは3A族または4A族物質であって、Al、Si、Ga、Ge、Sn、Sbなどの非磁性体であり、前記ホイスラー合金の構造式XYZは、PtMnSb、NiMnSbであることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る同時スパッタリング法(cosputtering)を用いたホイスラー合金薄膜の製造方法では、ホイスラー合金薄膜を製造するにあたり、ホイスラー合金薄膜の各構成成分は、シングルターゲットの形で用いられてスパッタリングされる。具体的には、ターゲット(成膜させる物質)をホイスラー合金薄膜の構成成分毎に別々に用意し、同時スパッタリングを行う。

【0015】本発明に係る方法では、様々なホイスラー合金の薄膜を形成することができる。ホイスラー合金の一般的な構造式は、X2YZである。ここで、Xはコバルト(Co)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)などの金属が適用可能である。Yはマンガン(Mn)である。Zはアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)などの3A族または4A族に属する非磁性体が適用可能である。また、構造式XYZを有するPtMnSb、NiMnSbなどのセミホ

イスラー合金の薄膜も本発明に係る方法により作成可能である。

【0016】以下、図1または図2を参照しながら、ホイスラー合金薄膜の製造方法を説明する。図1は、本発明に係る同時スパッタリング法を利用したホイスラー合金薄膜の製造に用いられるスパッタリング装置を示す概念図である。図2は、ホイスラー合金を構成する成分各々のシングルターゲットがターゲット装着部に装着された様子を示す平面図である。

【0017】図1に示すように、ホイスラー合金を構成する成分が、例えば銅(Cu)、マンガン(Mn)、及びアルミニウム(Al)である場合、スパッタリング装置のチャンバ10内のターゲット装着部14に、各々のターゲットを配置する。すなわち、ターゲット装着部14には、銅ターゲット13a、マンガンターゲット13b、アルミニウムターゲット13cが配置される。

【0018】そして、各成分に所定の蒸着条件をスパッタリング装置に設定し、基板11上にCuMnAl合金を蒸着させる。ここで、形成されるCuMnAl合金は、2元合金CuMnとAlとの組み合わせ、2元合金CuAlとMnとの組み合わせ、2元合金MnAlとCuとの組み合わせの何れかから構成される。

【0019】本発明に係る方法によると、ホイスラー合金薄膜の構成物質を蒸着するために、一般的なスパッタリング装置及び放電ガスを使って、成分毎の蒸着速度を調節しながら蒸着できる。

【0020】以下に、本発明に係るホイスラー合金薄膜の製造方法をより詳細に説明する。

【0021】初めに、ホイスラー合金を構成する成分各々のシングルターゲット13a、13b、13cをターゲット装着部14に装着する。そして、基板12を基板ホルダー11に配置し、スパッタリング装置のチャンバ10内を減圧して、一定の真空度に維持する。なお、本実施の形態の場合、チャンバ10内の真空度は、ほぼ $7 \times 10^{-10}$ Torrである。

【0022】次に、放電ガス、例えばArをチャンバ10内に注入する。この際のチャンバ10内の真空度は $10^{-3}$ Torr～ $10^{-2}$ Torrである。そして、チャンバ10内の真空度を所定の真空度に保つために、真空ポンプと、放電ガス注入装置を作動させる。

【0023】続いて、基板12の温度を所定の温度(本実施の形態では、約200～約500℃の間の任意の温度)に設定し、基板ホルダー11を所定の速度で回転させる。この時、基板12と各ターゲット13a、13b、13cとの離間距離はスパッタリング装置に応じて適宜変更される。本実施の形態では、この離間距離は5～20cmの間の任意の離間距離である。なお、この離間距離は、一般的なスパッタリングの際の離間距離とほぼ同程度である。

【0024】そして、基板ホルダー11とターゲット装



着部14との間に電圧を印加し、チャンバ10内の放電ガスをプラズマ化する。すると、イオン化した放電ガスがターゲットに衝突し、はじき飛ばされたターゲット物質が基板12上に成膜される。このようにして、ホイスラー合金薄膜を構成する各成分が基板12上に蒸着され、ホイスラー膜が基板12上に形成される。

【0025】ここで、各成分の蒸着速度は、銅(Cu)の場合に83Å/分、マンガン(Mn)の場合に44Å/分であり、アルミニウム(Al)の場合に57Å/分である。

【0026】本発明に係るホイスラー合金薄膜の製造方法では、ホイスラー合金薄膜の構成成分の蒸着速度が遅いほど、優れた性質のホイスラー合金薄膜が得られる。これは、スパッタリング装置に応じて変わるものであるが。

【0027】図3乃至図6は、同時スパッタリングの際の基板の加熱温度を変えて作製したホイスラー合金薄膜の磁性特性を、振動資料型磁力計(VSM)を使って測定した結果を示す図である。

【0028】図3は、基板の加熱温度が約200℃、蒸着時間が約20分間である条件の下で作製したホイスラー合金薄膜を振動資料型磁力計(VSM)で測定した結果を示すグラフである。図から明らかなように、基板の加熱温度が約200℃の際に得られたホイスラー合金薄膜では、MRAMに使用可能な磁性特性が発現しないことが判る。

【0029】図4は、基板の加熱温度が約250℃、蒸着時間が約20分間である条件の下で作製したホイスラー合金薄膜を振動資料型磁力計(VSM)で測定した結果を示すグラフである。図から明らかなように、基板の加熱温度が約250℃の条件で作製されたホイスラー合金薄膜は、基板の加熱温度が約200℃の条件で作製されたホイスラー合金薄膜よりも、磁性特性が優れており、磁化値も大きいことが判る。

【0030】図5は、基板の加熱温度が約300℃、蒸着時間が約20分間である条件の下で作製したホイスラー合金薄膜を振動資料型磁力計(VSM)で測定した結果を示すグラフである。図から明らかなように、基板の加熱温度が約300℃の条件で作製されたホイスラー合金薄膜は、基板の加熱温度が250℃で作製されたホイスラー合金薄膜よりも、磁化値が高いことが判る。

【0031】図6は、基板の加熱温度が約400℃、蒸着時間が約20分間である条件の下で作製したホイスラー合金薄膜を振動資料型磁力計(VSM)で測定した結果を示すグラフである。図から明らかなように、基板の加熱温度が約400℃の条件で作製されたホイスラー合金薄膜は、飽和磁化値が最も大きいことが判る。

【0032】本実施の形態では、同時スパッタリングの際、基板とターゲットとの離間距離を約10cmに設定して、基板上にホイスラー合金薄膜を形成した。また、

本実施の形態におけるホイスラー合金薄膜の形成は、基板の加熱温度が異なる以外は総て同一条件の下で行った。よって、基板上に形成されるホイスラー合金薄膜は同一のものである。

【0033】図7は、同時スパッタリングの際の基板の温度と、作製されたホイスラー合金薄膜の $M_s / Area$ との関係を示す図である。図8は、同時スパッタリングの際の基板の温度と、作製されたホイスラー合金薄膜の $M_r / M_s$ 値との関係を示す図である。ここで、 $M_s$ 値は飽和磁化値、 $M_r$ は残留磁化値、 $Area$ は基板の面積である。

【0034】図7、図8から明らかなように、同時スパッタリングの際の基板の温度が高いほど、作製されるホイスラー合金薄膜の磁性特性が優れていることが判る。図7の場合について具体的に説明すると、基板温度が約200℃よりも、約250℃の条件の下でホイスラー合金薄膜が作製された方が磁気特性が優れていることが判る。また、基板温度の上昇と共に作製されるホイスラー合金薄膜の磁気特性が向上するが、約350℃より高くなると、磁気特性の向上の増加率が頭打ちになることが判る。

【0035】図9は、異なる温度条件の下で作製されたホイスラー合金薄膜のX線回折の結果を示す図である。

【0036】図9を参照しながら、異なる基板温度条件の下で作製したホイスラー合金薄膜の特性についてより詳細に説明する。図9において、33°、62°及び68°近傍で見られるピークは、シリコン基板の特性ピークである。そして、約26°近傍で生じるピークは、超格子ピークである。約42°で生じるピークは、ホイスラー合金の結晶構造において、各構成成分が乱れていることを示すピークである。本実施の形態では、同時スパッタリングに際し、基板温度を、約250℃、300℃、及び400℃の4水準で振ってホイスラー合金薄膜を形成している。よって、この図9では、各基板温度条件の下で作製されたホイスラー合金薄膜のX線結晶解析の結果を容易に理解することができるように、それぞれY軸方向に強度100づつ移動させて表示している。すなわち、前記特性ピークを除いた基底部のインテンシティ値はほぼ同一である。

【0037】一般的に、超格子ピークが現れる薄膜は、磁性薄膜としての特性に優れていることが知られている。また、図から明らかなように、同時スパッタリング時の基板温度が高いほど、約26°近辺に現れる超格子ピークが大きくなり、約42°近辺に現れる薄膜の結晶構造の乱れを暗示するピークが小さくなっている。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、薄膜化が困難であったホイスラー合金を、優れた磁性特性を持つ薄膜として容易に製造できる。本発明の同時スパッタリング法を利用した蒸着方法は、ホイスラー合金

を構成する物質や、その組成の変化に応じて容易に対応可能である。このようにして製造されたホイスラー合金薄膜は、高いMR比などの特性を有しているので、MRAMへの適用に好適である。その結果、優れた効果を奏する素子を提供できる。製造工程上では均一性、信頼性及び歩留まりの向上が齎される。そして、これをMRAMの磁気抵抗メモリ素子に採用する場合、信号対雑音比（S/N比）及びセンシングマージンが増え、且つ、MR値のバイアス電圧依存度によるMR値の減少の影響を減らせる長所がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るホイスラー合金薄膜の蒸着時に使われるスパッタリングシステムの簡略な断面図である。

【図2】本発明に係るホイスラー合金薄膜の蒸着時に使われるスパッタリングシステムのターゲット装着部の平面図である。

【図3】基板温度が200℃の条件の下で、本発明に係る方法により作成したホイスラー合金薄膜の磁性特性をVSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図4】基板温度が250℃の条件の下で、本発明に係る方法により作成したホイスラー合金薄膜の磁性特性を

VSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図5】基板温度が300℃の条件の下で、本発明に係る方法により作成したホイスラー合金薄膜の磁性特性をVSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図6】基板温度が400℃の条件の下で、本発明に係る方法により作成したホイスラー合金薄膜の磁性特性をVSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図7】基板温度を変えて作製したホイスラー合金薄膜の磁性特性をVSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図8】基板温度を変えて作製したホイスラー合金薄膜の磁性特性をVSM装置により測定した結果を示すグラフである。

【図9】基板温度を変えて作製したホイスラー合金薄膜のX線結晶回折の結果を示す図である。

【符号の説明】

10・・・チャンバ

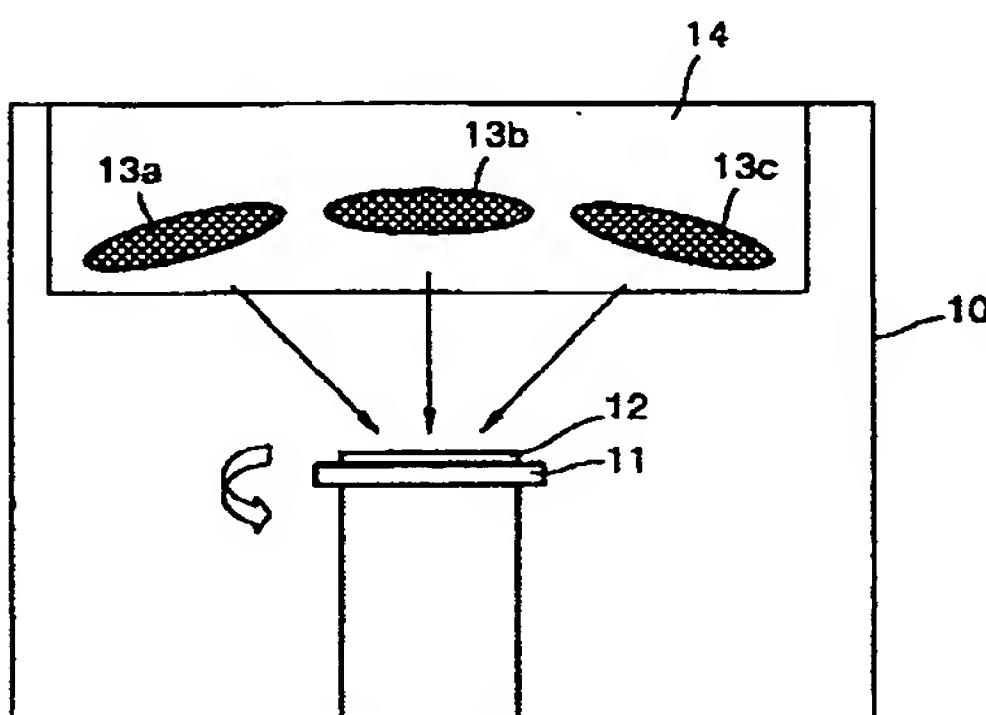
11・・・基板ホルダー

12・・・基板

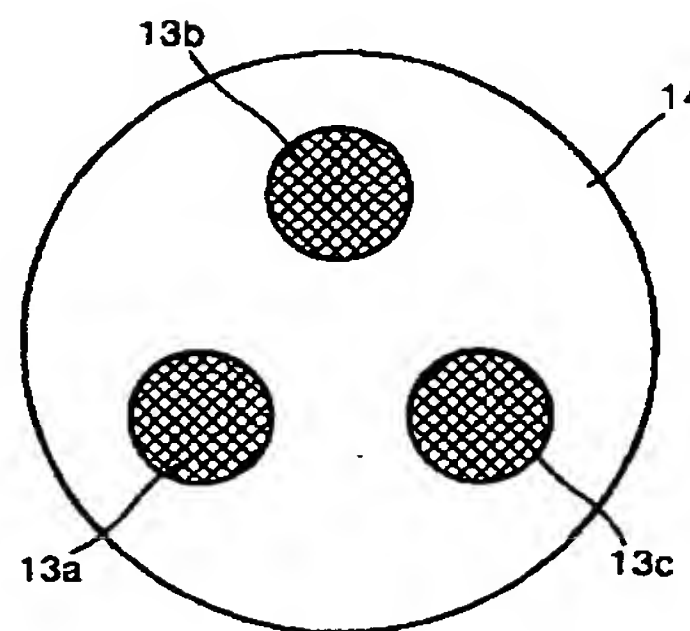
13a, 13b, 13c・・・ターゲット

14・・・ターゲット装着部

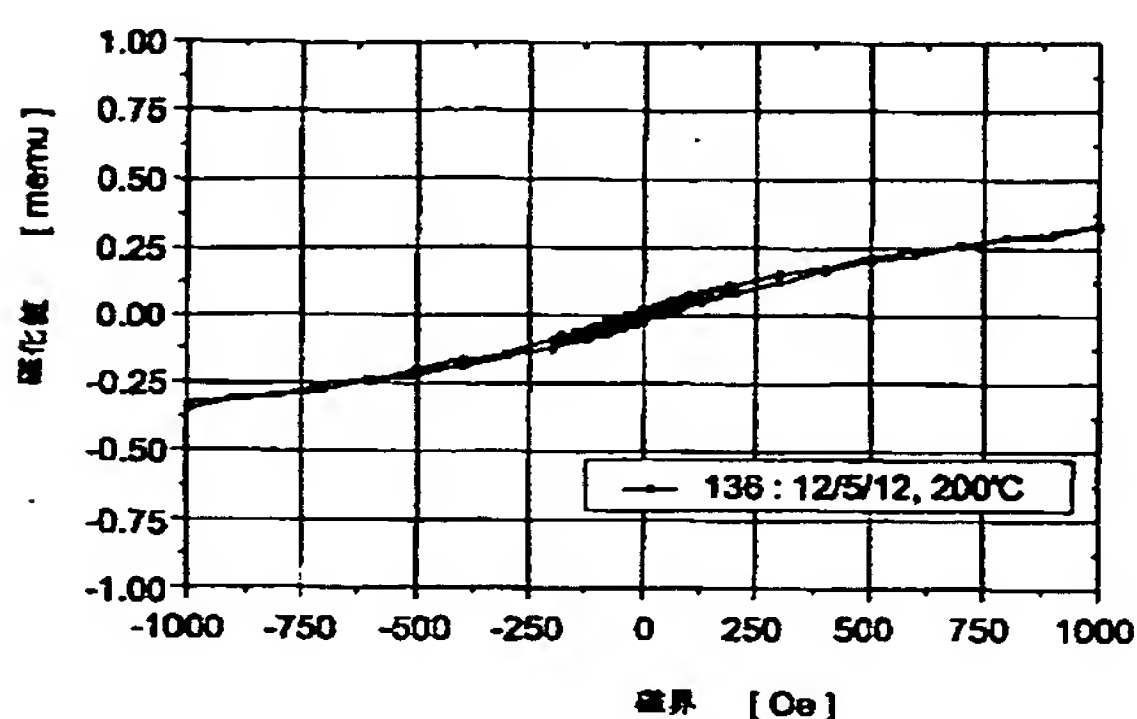
【図1】



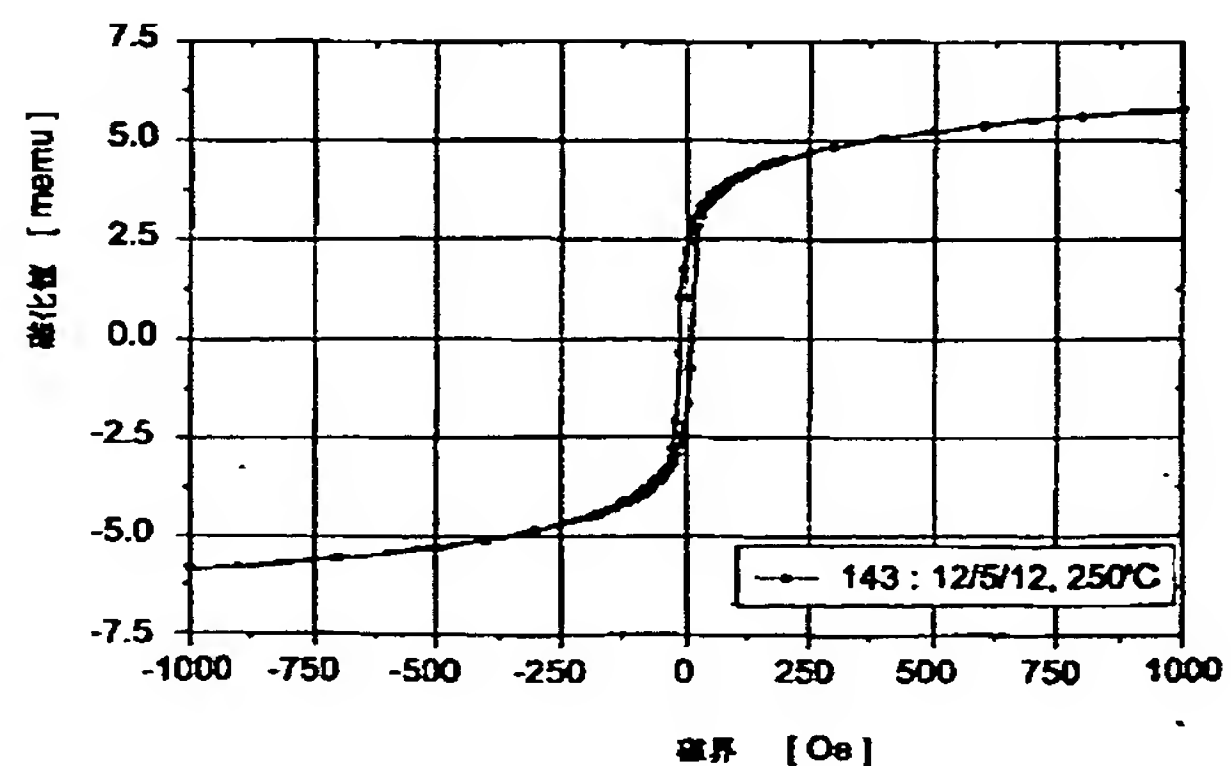
【図2】



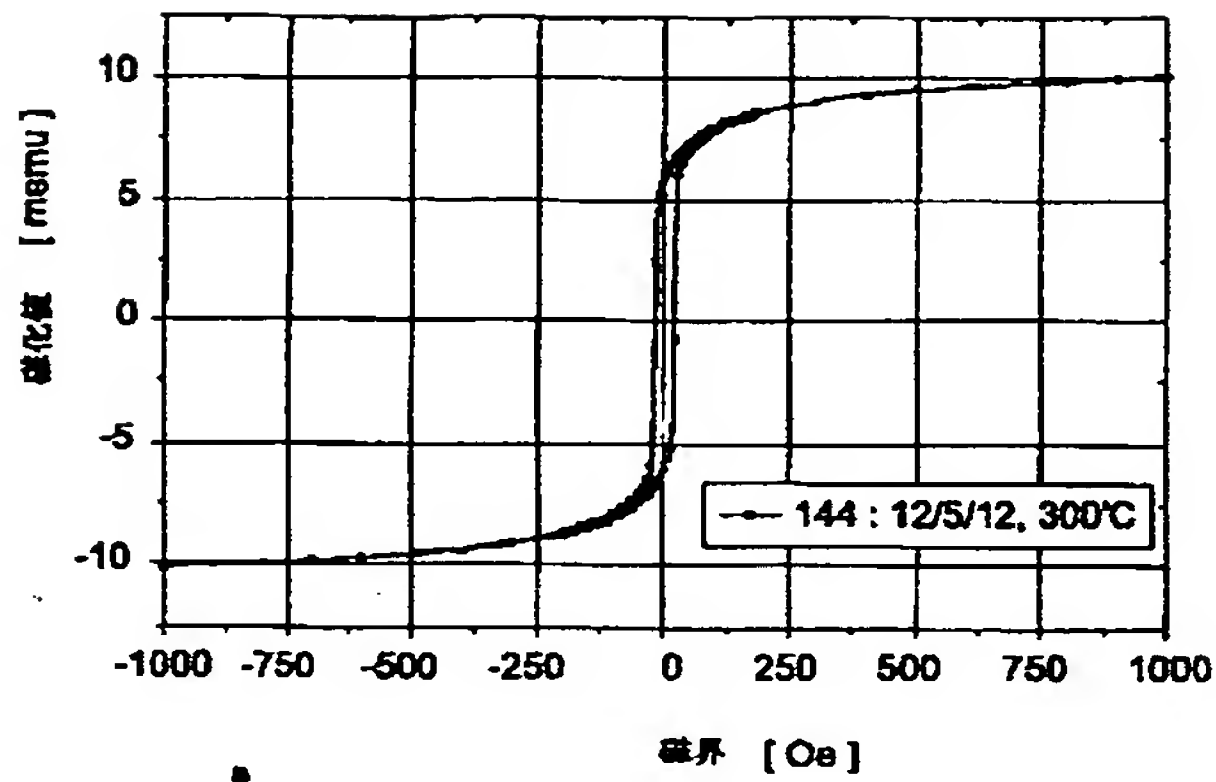
【図3】



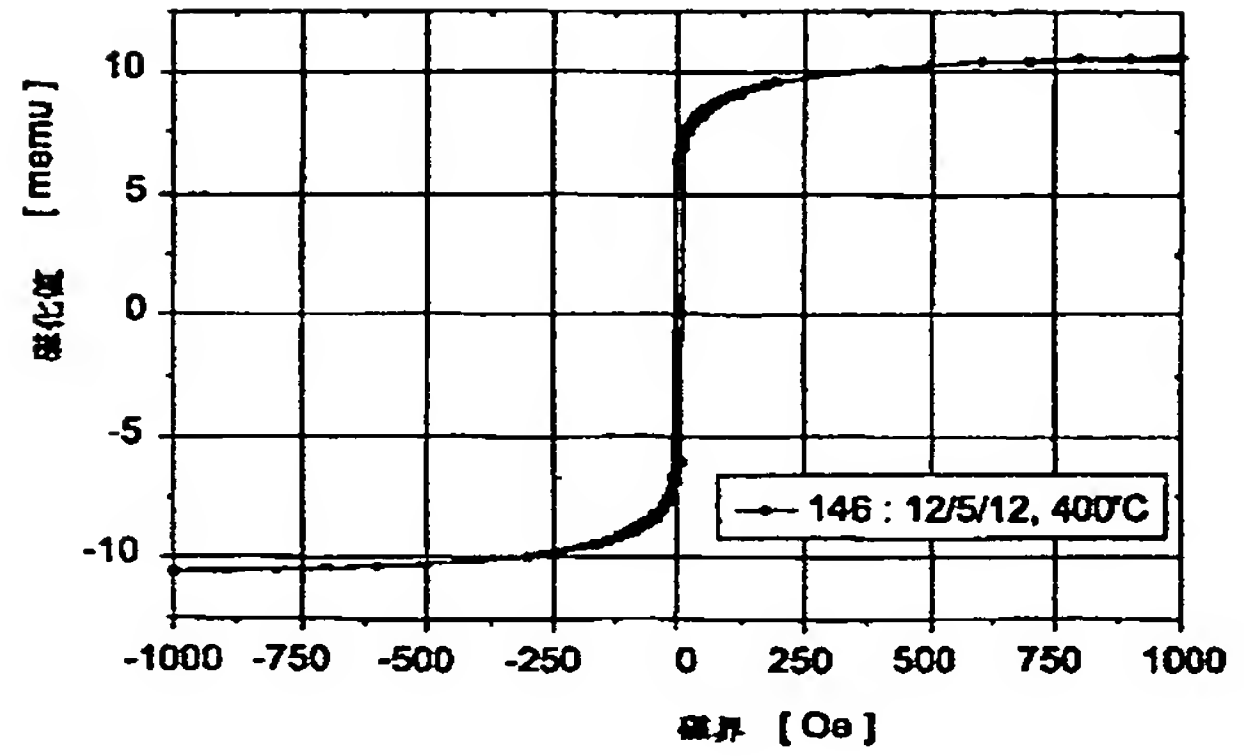
【図4】



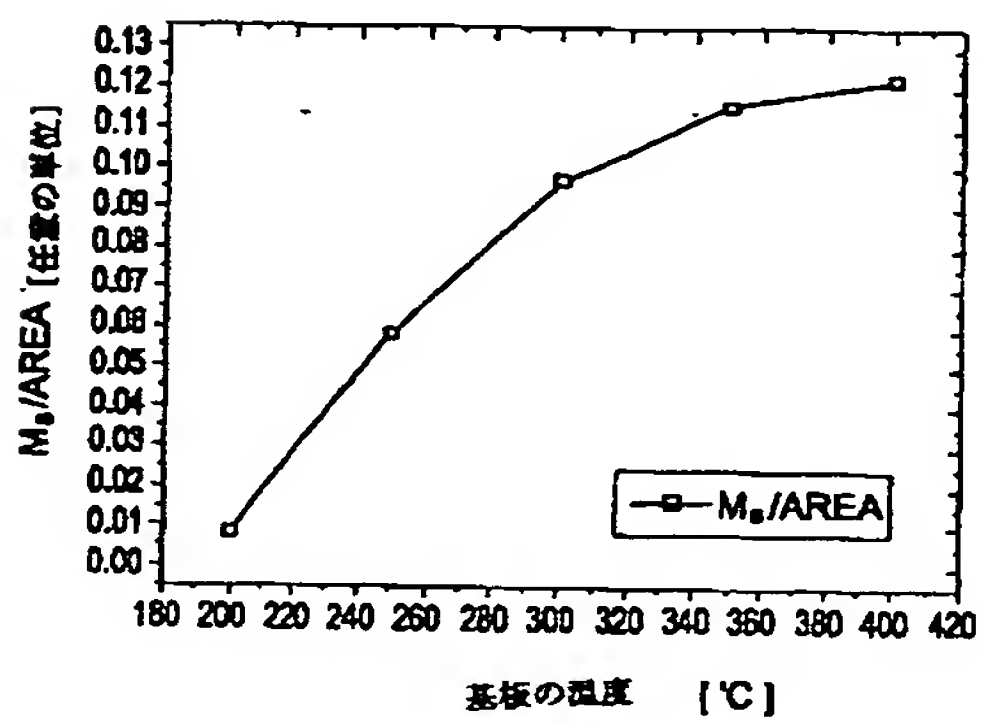
【図5】



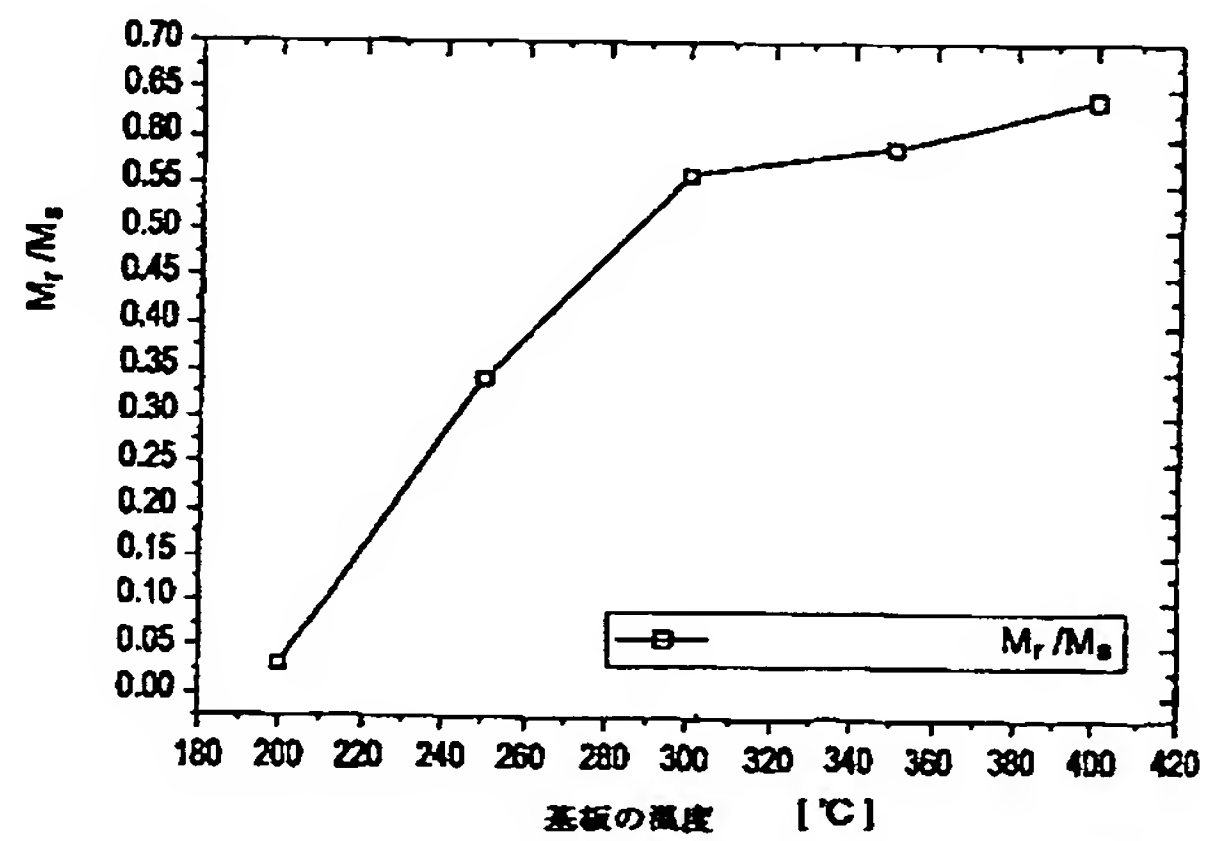
【図6】



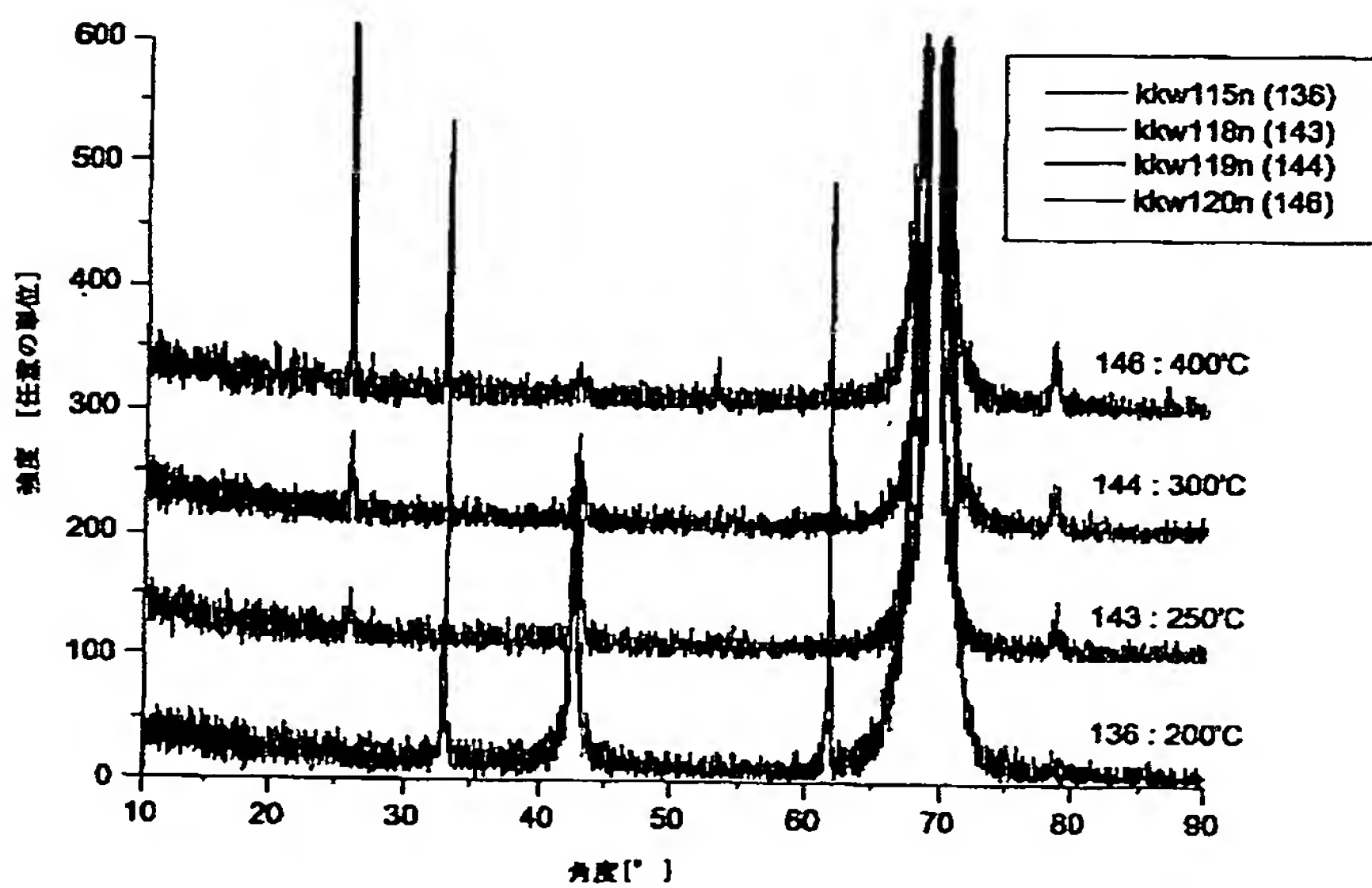
【図7】



【図8】



【図9】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 2 2 C	9/10	C 2 2 C	9/10
	19/07		19/07
C 2 3 C	14/14	C 2 3 C	14/14
			C
			D
			G
H O 1 F	41/18	H O 1 F	41/18

(72) 発明者 金 泰 完  
大韓民国 京畿道 安養市 東安区 飛山  
3 洞 354-10番地 三湖アパート 4 棟  
808号  
▲  
・  
・

(72) 発明者 宋 利 憲  
大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 菰内  
洞 76番地 プルンマウル 双龍アパート  
509棟 703号  
(72) 発明者 朴 ▲羊▼ 珍  
大韓民国 京畿道 平沢市 西井洞 827  
番地 錦湖アパート 101棟 1605号  
F ターム (参考) 4K029 BA21 BA22 BA24 BA25 BD11  
CA05 EA00 EA03 EA08  
5E049 AA04 BA06 GC01